

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217636  
 (43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/04  
 C01B 3/38  
 C01B 3/48  
 C10K 3/04  
 H01M 8/06  
 H01M 8/10

(21)Application number : 2002-014833  
 (22)Date of filing : 23.01.2002

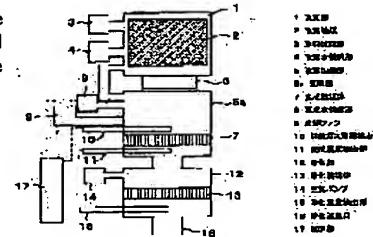
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
 (72)Inventor : FUJIWARA SEIJI  
 UKAI KUNIHIRO  
 TAGUCHI KIYOSHI  
 WAKITA HIDENOBU

## (54) MODIFICATION CATALYST DEGRADATION DETERMINING UNIT, AND HYDROGEN GENERATOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To determine the degradation of a modification catalyst used in a modification unit of a hydrogen generator in an inexpensive and simple method.

SOLUTION: A modification catalyst degradation determining unit for determining degradation of the modification catalyst 7 in the hydrogen generator provided with at least a modification unit 6a having the modification catalyst 7 comprises a modification temperature detection unit 11 to detect the temperature of a predetermined part of the hydrogen generator or the gas temperature at the predetermined part, and a control unit 17 to determine the degradation of the modification unit 17 to determine degradation of the modification catalyst 7 based on the detected temperature.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-217636

(P2003-217636A)

(43)公開日 平成15年7月31日 (2003.7.31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 8/04  
C 01 B 3/38  
3/48  
C 10 K 3/04  
H 01 M 8/06

識別記号

F I  
H 01 M 8/04  
C 01 B 3/38  
3/48  
C 10 K 3/04  
H 01 M 8/06

テ-マコト<sup>8</sup>(参考)  
Z 4 G 0 4 0  
4 H 0 6 0  
5 H 0 2 6  
5 H 0 2 7  
G

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-14833(P2002-14833)

(22)出願日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 藤原 誠二  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 鵜飼 邦弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100092794  
弁理士 松田 正道

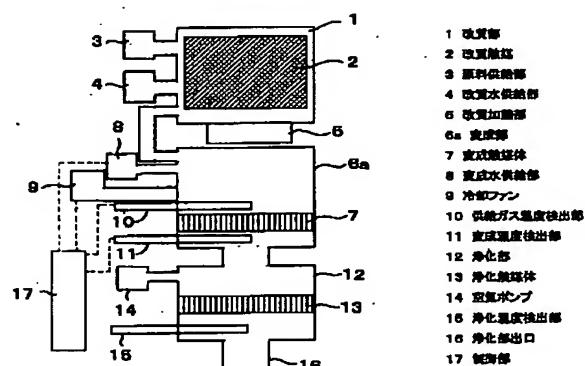
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 变成触媒体劣化判定装置、及び水素生成装置

(57)【要約】

【課題】 安価で簡素な方法で、水素生成装置の变成部に用いられている变成触媒体の劣化を判定したい。

【解決手段】 变成触媒体7を有する变成部6aを少なくとも備えた水素生成装置における前記变成触媒体7の劣化を判定する变成触媒体劣化判定装置であって、その水素生成装置の所定の部位の温度またはその所定の部位のガス温度を検出する变成温度検出部11と、その検出された温度に基づいて变成触媒体7の劣化を判定する制御部17とを備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 変成触媒体を有する変成部を少なくとも備えた水素生成装置における前記変成触媒体の劣化を判定する変成触媒体劣化判定装置であって、

前記水素生成装置の所定の部位の温度またはその所定の部位のガス温度を検出する温度検出手段と、  
その検出された温度に基づいて前記変成触媒体の劣化を判定する判定手段とを備えた変成触媒体劣化判定装置。

【請求項2】 前記所定の部位とは、前記変成部の前記変成触媒体の下流側の部位であり、

前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より低下した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する請求項1記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項3】 前記水素生成装置は、前記変成部の下流側に設けられた、浄化触媒体を有する浄化部を備えており、  
前記所定の部位とは、前記浄化部の前記浄化触媒体の下流側の部位であり、  
前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より上昇した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する請求項1記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項4】 前記変成部は、前記変成触媒体の下流側に所定の性質を有する第2の変成触媒体を有し、  
前記所定の部位とは、前記変成部の前記第2の変成触媒体の下流側の部位である請求項1記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項5】 前記所定の性質とは、一酸化炭素の発熱反応を促進する性質であり、  
前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より上昇した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する請求項4記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項6】 前記第2の変成触媒体とは、R<sub>u</sub>及び／またはR<sub>h</sub>を主成分とする触媒体である請求項5記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項7】 前記所定の性質とは、一酸化炭素の濃度が増加した場合に一酸化炭素の発熱反応を抑制する性質であり、  
前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より低下した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する請求項4記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項8】 前記第2の変成触媒体とは、P<sub>t</sub>を主成分とする触媒体である請求項7記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項9】 前記第2の変成触媒体に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を備えた請求項7または8のいずれかに記載の変成触媒体劣化判定装置。

【請求項10】 変成触媒体を有する変成部を少なくとも備えた水素生成装置における前記変成触媒体の劣化を判定する変成触媒体劣化判定装置であって、  
前記水素生成装置で発生された燃料ガスの供給を受けて

発電する燃料電池と、

前記燃料電池が発電する電圧を検出する電圧検出手段と、

その検出された電圧に基づいて前記変成触媒体の劣化を判定する判定手段とを備えた変成触媒体劣化判定装置。

【請求項11】 請求項1、2、4～10のいずれかに記載の変成触媒体劣化判定装置を用いた水素生成装置であって、少なくとも一酸化炭素を含有する水素ガスである改質後ガスを供給する改質部と、

前記改質部に原料を供給する原料供給部と、

変成触媒体を有し、供給されてくる前記改質後ガスを前記変成触媒体を利用して変成後ガスに変成させ、その変成後ガスを供給する変成部と、

前記改質部および／または前記変成部に水を供給する水供給部と、

前記判定手段が前記変成触媒体が劣化した場合、所定の制御を行う制御手段とを備え、

前記変成部の前記変成触媒体は、前記判定手段によってその劣化が判定されるものである水素生成装置。

【請求項12】 請求項3記載の変成触媒体劣化判定装置を用いた水素生成装置であって、

少なくとも一酸化炭素を含有する水素ガスである改質後ガスを供給する改質部と、

前記改質部に原料を供給する原料供給部と、

変成触媒体を有し、供給されてくる前記改質後ガスを前記変成触媒体を利用して変成後ガスに変成させ、その変成後ガスを供給する変成部と、

前記改質部および／または前記変成部に水を供給する水供給部と、

浄化触媒体を有し、供給されてくる前記変成後ガスを前記浄化触媒体を利用して浄化後ガスに浄化し、その浄化後ガスを供給する浄化部と、

前記判定手段が前記変成触媒体が劣化した場合、所定の制御を行う制御手段とを備え、

前記変成部の前記変成触媒体は、前記判定手段によってその劣化が判定されるものあり、

前記浄化部の前記浄化触媒体は、前記温度検出手段によって温度が検出されるものである水素生成装置。

【請求項13】 前記所定の制御を行うとは、前記水供給部から前記改質部および／または前記変成部への水供給量を増加させる制御、及び前記原料供給部から前記改質部への原料供給量を減少させる制御の少なくとも一つ以上を行うことである請求項11または12に記載の水素生成装置。

【請求項14】 前記変成部に供給される前記改質後ガスおよび／または前記変成触媒体を所定の基準温度に保つための冷却および／または加熱を行う加熱冷却手段を備え、

前記所定の制御を行うとは、前記変成触媒体の温度を前記所定の基準温度より高くするように、前記加熱冷却手

段を制御することである請求項11～13のいずれかに記載の水素生成装置。

【請求項15】前記浄化部に酸化ガスを供給する第2の酸化ガス供給部を備え、前記所定の制御を行うとは、前記第2の酸化ガス供給部から前記浄化部に供給する酸化ガス量を増加させる制御を行うことである請求項12記載の水素生成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を燃料とする固体高分子型燃料電池用などの水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体の劣化を判定する変成触媒体劣化判定装置、及びその変成触媒体劣化判定装置を用いた水素生成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エネルギーを有効に利用する分散型発電装置として、発電効率および総合効率の高い燃料電池コージェネレーションシステムが注目されている。

【0003】燃料電池の多く、例えば実用化されているリン酸型燃料電池や、開発が進められている固体高分子型燃料電池は、水素を燃料として発電する。しかし、水素はインフラとして整備されていないため、システムの設置場所で生成させる必要がある。

【0004】水素生成方法の一つとして、水蒸気改質法がある。天然ガス、LPG、ナフサ、ガソリン、灯油等の炭化水素系、メタノール等のアルコール系の原料を水と混合して、改質触媒を設けた改質部で水蒸気改質反応させ、水素を発生させる方法である。

【0005】この水蒸気改質反応では一酸化炭素が副成分として生成するが、一酸化炭素は燃料電池電極触媒を被毒するため、特に固体高分子型燃料電池に対しては、水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下、好ましくは10ppm以下に除去する必要がある。

【0006】通常、水素生成装置は、水素ガス中の一酸化炭素を除去するため改質部の後に、変成触媒を有する変成部を設け、水素ガス中の一酸化炭素と水蒸気とをシフト反応させ、二酸化炭素と水素とに転換し、一酸化炭素濃度を数千ppmから1%程度の範囲まで低減させる。

【0007】変成部において一酸化炭素濃度を安定して数千ppmから1%程度の範囲まで低減せざることが可能であれば、変成部の下流に設けた浄化触媒を有する浄化部で一酸化炭素を100ppm以下まで低減することが可能であるが、変成部出口の一酸化炭素濃度が1%以下にまで低減できないときには、浄化部において一酸化炭素を100ppm以下にまで低減することが困難になってくる。

【0008】変成触媒は、使用開始時においては一酸化炭素を確実に低減することが可能であるが、水素生成装置の起動停止を繰り返し、長期間使用しているうちに、

触媒活性が低下していく、使用開始時での制御と同様の制御では、変成部出口において一酸化炭素を1%以下に確実に低減できないことがあり、そのときに浄化部を通過した後の一酸化炭素濃度が100ppm以下に低減できなくなる。このような場合、そのまま水素生成装置の使用を継続すると、水素生成装置から水素の供給を受けている燃料電池の電極触媒を被毒されることになるという問題がある。

【0009】このような問題を考慮して、本出願人は、本出願人にかかる出願（特願2000-345254）で、次のような解決策を提案している。

【0010】すなわち、第1に、変成触媒の活性が低下して一酸化炭素濃度を十分に低減できなくなると、一酸化炭素に対する水の量を増加して一酸化炭素濃度を低減させる方法を提案している。また、第2に、原料流量を減少させて、全体流量に対する水の割合を増加させて一酸化炭素を低減するために、改質部に供給する原料流量を減少させるという方法を提案している。また、第3にシフト反応の反応速度を速くするために、変成触媒の温度を高くして一酸化炭素濃度を低減するという方法を提案している。

【0011】いずれの方法にしても、確実に一酸化炭素を低減するためには、常時、変成触媒の活性をモニタリングして、活性が低下してきたと判断したときに活性を回復するために制御する迅速な方法が必要となる。

【0012】そこで本出願人は、本出願人にかかる出願（特願2000-345254）で、例えば、変成または浄化触媒通過後の一酸化炭素濃度を測定して、触媒活性をモニタリングするために、一酸化炭素センサー（COセンサー）を用いた制御方法をもちいて、上記第1、第2、及び第3の制御のいずれかの制御を行うことを提案している。

【0013】このように、本出願人にかかる出願（特願2000-345254）によれば、変成触媒体が劣化した場合であっても、CO濃度を100ppm以下に抑えることが出来るので、燃料電池の電極触媒がCOにより被毒されることがないという優れた効果が得られた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一酸化炭素センサーは高価であり、またそれに付随する制御および装置構成も煩雑になるため、安価で簡素な方法が望ましい。

【0015】すなわち、安価で簡素な方法で、水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体の劣化を判定したいという課題がある。

【0016】また、安価で簡素な方法で、水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体が劣化した場合であっても、変成触媒体を交換することなく、CO濃度を所定の濃度以下に抑えたいという課題がある。

【0017】本発明は、上記課題を考慮し、安価で簡素

な装置構成で、水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体の劣化を判定することが出来る変成触媒体劣化判定装置を提供することを目的とするものである。

【0018】また、本発明は、上記課題を考慮し、安価で簡素な装置構成で、水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体が劣化した場合であっても、変成触媒体を交換しなくてもCO濃度を所定濃度以下に抑えることが出来る水素生成装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0019】

【課題を解決する手段】上述した課題を解決するためには、第1の本発明（請求項1に対応）は、変成触媒体を有する変成部を少なくとも備えた水素生成装置における前記変成触媒体の劣化を判定する変成触媒体劣化判定装置であって、前記水素生成装置の所定の部位の温度またはその所定の部位のガス温度を検出する温度検出手段と、その検出された温度に基づいて前記変成触媒体の劣化を判定する判定手段とを備えた変成触媒体劣化判定装置である。

【0020】また、第2の本発明（請求項2に対応）は、前記所定の部位とは、前記変成部の前記変成触媒体の下流側の部位であり、前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より低下した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する第1の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0021】また、第3の本発明（請求項3に対応）は、前記水素生成装置は、前記変成部の下流側に設けられた、浄化触媒体を有する浄化部を備えており、前記所定の部位とは、前記浄化部の前記浄化触媒体の下流側の部位であり、前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より上昇した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する第1の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0022】また、第4の本発明（請求項4に対応）は、前記変成部は、前記変成触媒体の下流側に所定の性質を有する第2の変成触媒体の有し、前記所定の部位とは、前記変成部の前記第2の変成触媒体の下流側の部位である第1の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0023】また、第5の本発明（請求項5に対応）は、前記所定の性質とは、一酸化炭素の発熱反応を促進する性質であり、前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より上昇した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する第4の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0024】また、第6の本発明（請求項6に対応）は、前記第2の変成触媒体とは、Ru及び/またはRhを主成分とする触媒体である第5の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0025】また、第7の本発明（請求項7に対応）は、前記所定の性質とは、一酸化炭素の濃度が増加した

場合に一酸化炭素の発熱反応を抑制する性質であり、前記判定手段は、検出された前記温度が所定の温度より低下した場合に、前記変成触媒体が劣化したと判定する第4の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0026】また、第8の本発明（請求項8に対応）は、前記第2の変成触媒体とは、Ptを主成分とする触媒体である第7の本発明の変成触媒体劣化判定装置である。

【0027】また、第9の本発明（請求項9に対応）は、前記第2の変成触媒体に酸化ガスを供給する酸化ガス供給部を備えた第7または8の本発明のいずれかの変成触媒体劣化判定装置である。

【0028】また、第10の本発明（請求項10に対応）は、変成触媒体を有する変成部を少なくとも備えた水素生成装置における前記変成触媒体の劣化を判定する変成触媒体劣化判定装置であって、前記水素生成装置で発生された燃料ガスの供給を受けて発電する燃料電池と、前記燃料電池が発電する電圧を検出する電圧検出手段と、その検出された電圧に基づいて前記変成触媒体の劣化を判定する判定手段とを備えた変成触媒体劣化判定装置である。

【0029】また、第11の本発明（請求項11に対応）は、第1、2、4～10の本発明のいずれかの変成触媒体劣化判定装置を用いた水素生成装置であって、少なくとも一酸化炭素を含有する水素ガスである改質後ガスを供給する改質部と、前記改質部に原料を供給する原料供給部と、変成触媒体を有し、供給されてくる前記改質後ガスを前記変成触媒体を利用して変成後ガスに変成させ、その変成後ガスを供給する変成部と、前記改質部および/または前記変成部に水を供給する水供給部と、前記判定手段が前記変成触媒体が劣化した場合、所定の制御を行う制御手段とを備え、前記変成部の前記変成触媒体は、前記判定手段によってその劣化が判定されるものである水素生成装置である。

【0030】また、第12の本発明（請求項12に対応）は、第3の本発明の変成触媒体劣化判定装置を用いた水素生成装置であって、少なくとも一酸化炭素を含有する水素ガスである改質後ガスを供給する改質部と、前記改質部に原料を供給する原料供給部と、変成触媒体を有し、供給されてくる前記改質後ガスを前記変成触媒体を利用して変成後ガスに変成させ、その変成後ガスを供給する変成部と、前記改質部および/または前記変成部に水を供給する水供給部と、浄化触媒体を有し、供給されてくる前記変成後ガスを前記浄化触媒体を利用して浄化後ガスに浄化し、その浄化後ガスを供給する浄化部と、前記判定手段が前記変成触媒体が劣化した場合、所定の制御を行う制御手段とを備え、前記変成部の前記変成触媒体は、前記判定手段によってその劣化が判定されるものであり、前記浄化部の前記浄化触媒体は、前記温度検出手段によって温度が検出されるものである水素生

成装置である。

【0031】また、第13の本発明（請求項13に対応）は、前記所定の制御を行うとは、前記水供給部から前記改質部および／または前記変成部への水供給量を増加させる制御、及び前記原料供給部から前記改質部への原料供給量を減少させる制御の少なくとも一つ以上を行うことである第11または12の本発明の水素生成装置である。

【0032】また、第14の本発明（請求項14に対応）は、前記変成部に供給される前記改質後ガスおよび／または前記変成触媒体を所定の基準温度に保つための冷却および／または加熱を行う加熱冷却手段を備え、前記所定の制御を行うとは、前記変成触媒体の温度を前記所定の基準温度より高くするように、前記加熱冷却手段を制御することである第11～13の本発明のいずれかの水素生成装置である。

【0033】また、第15の本発明（請求項15に対応）は、前記浄化部に酸化ガスを供給する第2の酸化ガス供給部を備え、前記所定の制御を行うとは、前記第2の酸化ガス供給部から前記浄化部に供給する酸化ガス量を増加させる制御を行うことである第12の本発明の水素生成装置である。

【0034】次に本発明の動作を説明する。

【0035】以上のような課題を解決するため本発明は、変成触媒体の活性が低下すると、変成触媒体の反応による発熱量が減少することを利用して、変成触媒体の温度が低下したときに変成触媒体が活性低下したと判断し、変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させる制御を有することを特徴とするものである。

【0036】また本発明は、変成触媒体の活性が低下すると下流に設けた浄化触媒体の反応による発熱量が増加することを利用して、浄化触媒体の温度が上昇したときに変成触媒体が活性低下したと判断し、変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させる制御を有することを特徴とするものである。

【0037】また本発明は、第二変成触媒体としてRuを主成分とする触媒を変成部の第一変成触媒体下流側に設置し、第一変成触媒体の活性が低下すると第二変成触媒体の反応による発熱量が増加することを利用して、第二変成触媒体の温度が上昇したときに第一変成触媒体が活性低下したと判断し、第一変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させる制御を有することを特徴とするものである。

【0038】また本発明は、第二変成触媒体としてPtを主成分とする触媒を変成部の第一変成触媒体下流側に設置し、第一変成触媒体の活性が低下すると第二変成触媒体の反応による発熱量が減少することを利用して、第二変成触媒体の温度が低下したときに第一変成触媒体が活性低下したと判断し、第一変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させる制御を有すること

を特徴とするものである。

【0039】また本発明は、第二変成触媒体としてPtを主成分とする触媒に酸化性ガスを供給する手段を有することを特徴とするものである。

【0040】また本発明は、水素生成装置下流に燃料電池発電部を設置し、変成触媒体の活性が低下すると燃料電池発電部の電圧が低下することを利用して、燃料電池発電部の電圧が低下したときに変成触媒体が活性低下したと判断し、変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させる制御を有することを特徴とするものである。

【0041】また本発明は、変成触媒体の活性が低下したと判断したときに、変成触媒体の制御温度を高くすることを特徴とするものである。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

【0043】（実施の形態1）図1は本発明の実施の形態1における水素生成装置の構成図であり、同図において、1は改質部であり、2は改質部1内に収められた改質触媒であり、3は改質部1へ原料を供給する原料供給部であり、4は改質部1へ水を供給する改質水供給部であり、5は改質部1を加熱することによって改質触媒2において改質反応が進行するよう高温にするための改質加熱部である。

【0044】6aは変成部であり、変成触媒体7が収められている。変成触媒体7としてはCu-Zn触媒を用いた。8は変成水供給部であり、9は変成触媒体7に供給される水素ガスを冷却する冷却ファンであり、10の供給ガス温度検出部で検出される温度が一定になるようにON-OFF制御をしている。なお、冷却ファン9は変成触媒体7を直接冷却してもよい。また、供給ガス温度検出部10は変成触媒体7の温度を直接測定してもよい。

【0045】11は変成温度検出部であり、実施の形態1においては変成触媒体7の下流側に設けて、変成触媒体7通過後のガス温度を検出できるようになっているが、変成触媒体7の温度を直接測定しても良い。

【0046】12は浄化部であり、浄化触媒体13が収められている。14は浄化部内に酸化ガスとしての空気を送り込む空気ポンプである。15は浄化触媒体13の下流に設けてある浄化温度検出部であり、浄化触媒体13通過後のガス温度を検出できるようになっている。

【0047】また、実施の形態1での装置動作に関する制御は制御部17において行う。

【0048】上記の構成における装置動作を、メタンガスを原料とした場合について説明する。

【0049】装置起動時において改質加熱部5により、改質部1の加熱を開始し、改質触媒2へ熱を伝えた。続いて原料供給部3から原料である炭化水素成分としての

メタンガスと、改質水供給部4からメタンガス1モルに対して3モルの水を改質部1に供給した。

【0050】なお、ここでは改質部1へ供給するメタンガス量を6L/分とし、改質触媒2の温度が約750℃となるように改質加熱部5で加熱量を制御し、水蒸気改質反応を進行させた。改質触媒2において反応後の水素ガスは変成部6aに供給した。変成部6aには変成水供給部8から水を6g/分の流量で供給した。また、冷却ファン9の制御は、供給ガス温度検出部10が250℃となるようにON-OFF制御によって行った。変成部6aに供給した水素ガスと水は変成触媒体7において、水素ガス中の一酸化炭素と水によるシフト反応が進行する。そのとき変成触媒体7はシフト反応に伴い発熱するが、熱は外気へ放熱されるため、変成温度検出部11で検出される温度は200℃程度になる。変成部6a出口において一酸化炭素濃度を数千ppmから1%程度の範囲に低減した水素ガスはさらに一酸化炭素を低減するため、浄化部12へ供給した。

【0051】浄化部12では、浄化触媒体13上において空気ポンプ14で導入した空気中の酸素と水素ガス中の一酸化炭素の酸化反応を進行させ、浄化部出口16での一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減した。

【0052】なお、予め設定した諸条件をもとに制御部17を動作させ、各パラメータを制御することで上記装置動作を行った。

【0053】変成触媒体7では、通常、水素ガス中の一酸化炭素濃度を数千ppmから1%程度の範囲に低減できる。しかし、変成触媒体7を長期間使用することによって、触媒活性が低下し、変成触媒体7の使用開始時に設定した改質水供給部4または変成水供給部8からの水量では、変成部6a出口において一酸化炭素濃度を1%以下にまで低減できなくなることがある。

【0054】変成触媒体7は活性が低下すると、反応による発熱量が低下するため、変成温度検出部11で検出されている温度が低下していく。

【0055】本実施の形態の変成触媒体7の使用を始めてから次第に活性が低下していったときの変成触媒体7通過後の水素ガス中の一酸化炭素濃度と変成温度検出部11で検出された温度との関係を図2に示す。なお一酸化炭素濃度は変成部6a出口において水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーによって測定した。

【0056】図2から明らかなように本実施の形態では変成温度検出部11で検出される温度は約180℃以上では変成部6a出口においての一酸化炭素濃度は1%未満であるが、180℃を下回ると一酸化炭素濃度が1%を超えてしまう、つまり変成触媒体7の活性が低下し、反応による発熱が少なくなっていることが分かる。

【0057】よって本実施の形態では、変成温度検出部11で検出される温度に予め設定する温度として180℃を設定し、その温度が180℃を下回ってからは、制

御部17により、変成水供給部8からの水量を1g/分増加させ、7g/分の供給量とした。すなわち、制御部17は、変成温度検出部11で検出される温度が予め設定されている温度である180℃を下回った場合に、変成触媒体7が劣化したと判定し、上記制御を行う。これにより、変成触媒体7での反応が進行し発熱量が増加するため、変成温度検出部11で検出される温度は再び180℃以上の温度に保たれ、水素ガス中の一酸化炭素濃度を1%未満に低減することができる。また、変成温度検出部11で検出された温度が再度180℃を下回ったときは、変成水供給部8からの水量をさらに1g/分増加させればよい。

【0058】このように変成温度検出部11をモニタリングして、変成触媒体7の活性低下を検知し、変成触媒体7へ供給する水量を増加させることによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を長期間にわたって確実に低減することができる。かつ簡素な装置構成および制御方法で制御できる。

【0059】なお、本実施の形態では変成水供給部8からの供給水量を増加したが、改質水供給部4からの供給水量を増加させても、変成触媒体7の反応性が向上するため、同様の効果が得られる。

【0060】また水量を増加させるだけではなく、原料供給部3からの原料供給量を減少させることによっても、全体流量に対する水の割合が増加し、変成触媒体7での反応性が向上するため、同様の効果が得られる。

【0061】また、変成触媒体7としてFe-Cr触媒、貴金属系の触媒などを用いても同様の効果が得られる。

【0062】なお、装置構成および触媒種等の運転パラメータによって変成温度検出部11に設定する設定温度は異なるが、各々の相応にその温度を設定することによって同様の効果が得られる。

【0063】なお、本実施の形態の変成温度検出部11は本発明の温度検出手段の例であり、本実施の形態の制御部17は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の制御部17は本発明の制御手段の例であり、本実施の形態の変成水供給部8からの水量を1g/分増加させ、7g/分の供給量とすることは本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0064】(実施の形態2) 図3は本発明の実施の形態2における水素生成装置の構成図であるが、図1と同様の構成をしており、図1と異なる点は実施の形態2における装置動作に関する制御を制御部21によって行うことである。

【0065】浄化部12には変成触媒体7によって一酸化炭素濃度が数千ppmから1%程度に低減した水素ガスを供給した。浄化触媒体13上において空気ポンプ14で導入した空気中の酸素と水素ガス中の一酸化炭素の酸化反応を進行させ、浄化部出口16での一酸化炭素濃

度を100 ppm以下に低減した。

【0066】なお、本実施の形態では浄化触媒体13として、アルミナ担体にPtとRuを混合して担持した触媒をコーデュライトハニカムにコーティングしたもの要用いている。

【0067】浄化触媒体13での酸化反応は発熱反応であり、供給される水素ガス中の一酸化炭素濃度が増加すると反応による発热量が増加する。

【0068】本実施の形態の変成触媒体7の使用を始めてから次第に活性が低下していったときの変成触媒体7通過後の水素ガス中の一酸化炭素濃度と浄化温度検出部15で検出された温度との関係を図4に示す。なお一酸化炭素濃度は変成部6a出口において水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーによって測定した。

【0069】図4から明らかなように、変成部6a出口における一酸化炭素濃度が1%を超えると、浄化温度検出部15で検出される温度が約230℃以上となる。つまり変成触媒体7の活性が低下すると、浄化触媒体13に供給される水素ガス中の一酸化炭素濃度が上昇するため、浄化触媒体13上での一酸化炭素の酸化量が増加して、発熱が多くなり、浄化温度検出部15で検出される温度が高くなる。

【0070】よって本実施の形態では、浄化温度検出部15で検出される温度に予め設定する温度として230℃を設定し、その温度が230℃を上回ってからは、制御部21により、変成水供給部8からの水量を1g/分増加させ、7g/分の供給量とした。すなわち、制御部21は、浄化温度検出部15で検出された温度が予め設定されている温度である230℃を上回った場合に、変成触媒体7が劣化したと判定し、上記制御を行う。これにより、浄化部12に供給される水素ガス中の一酸化炭素が低減され、浄化触媒体13上での一酸化炭素の反応量が減少するため、浄化温度検出部15で検出される温度は再び230℃以下の温度に保たれる。また、浄化温度検出部15で検出された温度が再度230℃を超えたときは、変成水供給部8からの水量をさらに1g/分増加させねばよい。

【0071】このように浄化温度検出部15をモニタリングして、変成触媒体7の活性低下を検知し、変成触媒体7へ供給する水量を増加させることによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を長期間にわたって確実に低減することができる。かつ簡素な装置構成および制御方法で制御できる。

【0072】なお、浄化温度検出部15は浄化触媒体13の温度を直接測定しても、同様の効果が得られる。

【0073】なお、本実施の形態では変成水供給部8からの供給水量を増加したが、改質水供給部4からの供給水量を増加させても同様の効果が得られる。

【0074】また水量を増加させるだけではなく、原料供給部3からの原料供給量を減少させることによっても

同様の効果が得られる。

【0075】また、空気ポンプ14から浄化触媒体13への供給空気量を増加させることによっても、水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減できる。

【0076】また、変成触媒体7としてFe-Cr触媒、貴金属系の触媒などを用いても同様の効果が得られる。

【0077】また、浄化触媒体13としてRhまたはRhを主成分とするもの、またPt、Ru、Rhのうち2種類以上の金属を混合または合金化させて調製した触媒を使用しても同様の効果が得られる。

【0078】なお、装置構成および触媒種等の運転パラメータによって浄化温度検出部15に設定する設定温度は異なるが、各々の相応にその温度を設定温度にすることによって同様の効果が得られる。

【0079】なお、本実施の形態の浄化温度検出部15は本発明の温度検出手段の例であり、本実施の形態の制御部21は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の制御部21は本発明の制御手段の例であり、本実施の形態の変成水供給部8からの水量を1g/分増加させ、7g/分の供給量とすることは本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0080】(実施の形態3) 実施の形態3では、実施の形態1と異なる点は変成部の構成の一部および制御であるため、変成部を中心に説明する。

【0081】図5は本発明の実施の形態3における水素生成装置の変成部の構成図である。図5においての変成部6bは図1においての変成部6aと異なる点として、第一変成触媒体31と第二変成触媒体32と第二変成触媒体温度検出部33を設けて構成している。

【0082】なお、実施の形態3における装置動作に関する制御は制御部34により行った。

【0083】ここでは第一変成触媒体31として、変成触媒体7と同様にCu-Zn触媒を用いて一酸化炭素と水とのシフト反応によって、水素ガス中の一酸化炭素濃度を数千ppmから1%程度に低減した。

【0084】ここでは第二変成触媒体32として、アルミナ担体にRuを担持した触媒をコーデュライトハニカムにコーティングしたものを用いた。

【0085】第二変成触媒体32は水素と一酸化炭素が反応してメタンを生成する反応が進行して発熱する。本実施の形態の第一変成触媒体31の使用を始めてから次第に活性が低下していったときの第一変成触媒体31通過後の水素ガス中の一酸化炭素濃度と第二変成触媒体温度検出部33で検出された温度との関係を図6に示す。一酸化炭素濃度は変成部6aの第一変成触媒体31と第二変成触媒体32の間から水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーによって測定した。

【0086】図6から明らかなように、第一変成触媒体

3 1 通過後の一酸化炭素濃度が 1 %を超えると、第二変成触媒体温度検出部 3 2 で検出される温度が約 230 ℃以上となる。つまり第一変成触媒体 3 1 の活性が低下すると、第二変成触媒体 3 2 に供給される水素ガス中の一酸化炭素濃度が上昇するため、第二変成触媒体 3 2 上において、水素と一酸化炭素とのメタン化反応が増加し、発熱が多くなっているということである。

【0087】よって実施の形態 3 では、第二変成触媒体温度検出部 3 3 で検出される温度に予め設定する温度として 230 ℃を設定し、その温度が 230 ℃を上回ってからは制御部 3 4 により、変成水供給部 8 からの水量を 1 g / 分増加させ、7 g / 分の供給量とした。すなわち、制御部 3 4 は、第二変成触媒体温度検出部 3 3 で検出された温度が予め設定されている温度である 230 ℃を上回った場合に、第一変成触媒体 3 1 が劣化したと判定し、上記制御を行う。これにより、第二変成触媒体温度検出部 3 3 で検出される温度は再び 230 ℃以下の温度に保たれる。また、第二変成触媒体温度検出部 3 3 で検出された温度が再度 230 ℃を上回ったときは、変成水供給部 8 からの水量をさらに 1 g / 分増加させればよい。

【0088】このように第二変成触媒体温度検出部 3 3 をモニタリングすることによって、第一変成触媒体 3 1 の活性低下を検知し、第一変成触媒体 3 1 へ供給する水量を増加させることによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を長期間にわたって確実に低減することができる。かつ簡素な装置構成および制御方法で制御できる。

【0089】なお、第二変成触媒体温度検出部 3 3 は、第二変成触媒体 3 2 の温度を直接測定しても同様の効果が得られる。

【0090】なお、本実施の形態では変成水供給部 8 からの供給水量を増加したが、改質水供給部 4 からの供給水量を増加させても同様の効果が得られる。

【0091】また水量を増加させるだけではなく、原料供給部 3 からの原料供給量を減少させることによっても同様の効果が得られる。

【0092】また、第一変成触媒体 3 1 として Fe-Cr 触媒、貴金属系の触媒などを用いても同様の効果が得られる。

【0093】また、第二変成触媒体として Ru または Rh を主成分とするもの、また Ru 、 Rh を混合または合金化させて調製した触媒を使用しても同様の効果が得られる。

【0094】なお、装置構成および触媒種等の運転パラメータによって第二変成触媒体温度検出部 3 3 に設定する設定温度は異なるが、各々の相応にその温度を設定することによって同様の効果が得られる。

【0095】なお、本実施の形態の第二変成触媒体温度検出部 3 3 は本発明の温度検出手段の例であり、本実施

の形態の制御部 3 4 は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の制御部 3 4 は本発明の制御手段の例であり、本実施の形態の変成水供給部 8 からの水量を 1 g / 分増加させ、7 g / 分の供給量とすることは本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0096】(実施の形態 4) 実施の形態 4 では、実施の形態 3 と同様に実施の形態 1 と異なる点は変成部の構成の一部および制御であるため、変成部を中心に説明する。

【0097】図 7 は本発明の実施の形態 4 における水素生成装置の変成部の構成図である。図 7 においての変成部 6 c は図 1 においての変成部 6 a と異なる点として、第一変成触媒体 4 1 と第二変成触媒体 4 2 と第二変成触媒体温度検出部 4 3 を設けて構成している。

【0098】なお、実施の形態 4 における装置動作に関する制御は制御部 4 4 により行った。

【0099】ここでは第一変成触媒体 4 1 として、実施の形態 3 の第一変成触媒体 3 1 と同様に Cu-Zn 触媒を用いた。

【0100】また、第二変成触媒体 4 2 として、アルミニナ担体に Pt を担持した触媒をコーチェライトハニカムにコーティングしたものを用いた。

【0101】第二変成触媒体 4 2 は、一酸化炭素と水とのシフト反応によって発熱する。その反応機構は、Pt 表面に一酸化炭素が吸着し、水と反応する際に脱離して反応が進行するが、水素ガス中の一酸化炭素濃度が高くなると、Pt 表面に一酸化炭素が吸着した後での脱離の進行が停滞し、Pt 表面を一酸化炭素が覆い尽くしてしまうため、反応が全く進行せずに発熱しなくなる。

【0102】本実施の形態の第一変成触媒体 4 1 の使用を始めてから次第に活性が低下していったときの変成触媒体 4 1 通過後の水素ガス中の一酸化炭素濃度と第二変成触媒体温度検出部 4 3 で検出された温度との関係を図 8 に示す。一酸化炭素濃度は変成部 6 c の第一変成触媒体 4 1 と第二変成触媒体 4 2 の間から水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーによって測定した。

【0103】図 8 から明らかなように、第一変成触媒体 4 1 通過後の一酸化炭素濃度が 1 %を超えると、第二変成触媒体温度検出部 4 3 で検出される温度が約 180 ℃以下となる。つまり第一変成触媒体 4 1 の活性が低下すると、第二変成触媒体 4 2 に供給される水素ガス中の一酸化炭素濃度が上昇するため、第二変成触媒体 4 2 上での反応の進行が止まり、全く発熱しなくなってしまう。

【0104】よって実施の形態 4 では、第二変成触媒体温度検出部 4 3 で検出される温度に予め設定する温度として 180 ℃を設定し、その温度が 180 ℃を下回ってからは制御部 4 4 により、変成水供給部 8 からの水量を 1 g / 分増加させ、7 g / 分の供給量とした。すなわち、制御部 4 4 は、第二変成触媒体温度検出部 4 3 で検出された温度が予め設定されている温度である 180 ℃

を下回った場合に、第一変成触媒体41が劣化したと判定し、上記制御を行う。これにより、第二変成温度触媒体検出部43で検出される温度は再び180℃以上の温度に保たれる。また、第二変成触媒体温度検出部43で検出された温度が再度180℃を下回ったときは、変成水供給部4からの水量をさらに1g／分増加させればよい。

【0105】このように第二変成触媒体温度検出部43をモニタリングして、第一変成触媒体41の活性低下を検知し、第一変成触媒体41へ供給する水量を増加させることによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を確実に低減することができる。かつ簡素な装置構成および制御方法で制御できる。

【0106】なお、第二変成触媒体温度検出部43は、第二変成触媒体42の温度を直接測定しても同様の効果が得られる。

【0107】なお、本実施の形態では変成水供給部8からの供給水量を増加したが、改質水供給部4からの供給水量を増加させても同様の効果が得られる。

【0108】また水量を増加させるだけではなく、原料供給部3からの原料供給量を減少させることによっても同様の効果が得られる。

【0109】また、第一変成触媒体41としてFe-Cr触媒、貴金属系の触媒などを用いても同様の効果が得られる。

【0110】なお、装置構成および触媒種等の運転パラメータによって第二変成触媒体温度検出部43に設定する設定温度は異なるが、各々の相応にその温度を設定することによって同様の効果が得られる。

【0111】なお、本実施の形態の第二変成触媒体温度検出部43は本発明の温度検出手段の例であり、本実施の形態の制御部44は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の変成水供給部8からの水量を1g／分増加させ、7g／分の供給量とすることは本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0112】(実施の形態5)図9は実施の形態5における水素生成装置の変成部の構成図である。実施の形態5は実施の形態4と異なる点として、第一変成触媒体41と第二変成触媒体42の間に酸化ガス供給部としての空気ポンプ51を設けて、空気中の酸素を第二変成触媒体42に送るようになしたことである。

【0113】なお、実施の形態5における装置動作に関する制御は制御部52により行った。

【0114】第二変成触媒体42上では、酸素を供給すると水素ガス中の一酸化炭素と酸素による酸化反応が進行する。その反応機構は、Pt表面に一酸化炭素が吸着し、酸素と反応する際に脱離して反応が進行するが、水素ガス中の一酸化炭素濃度が高くなると、Pt表面に一酸化炭素が吸着した後での脱離の進行が停滞し、Pt表

面を一酸化炭素が覆い尽くしてしまうため、反応が全く進行せずに発熱しなくなる。

【0115】本実施の形態の第一変成触媒体41の使用を始めてから次第に活性が低下していったときの変成触媒体41通過後の水素ガス中の一酸化炭素濃度と第二変成触媒体温度検出部43で検出された温度との関係を図10に示す。一酸化炭素濃度は実施の形態4と同様に水素ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーによって測定した。

【0116】図10から明らかなように、第一変成触媒体41通過後の一酸化炭素濃度が1%を超えると、第二変成触媒体温度検出部42で検出される温度が約180℃以下となる。つまり第一変成触媒体41の活性が低下すると、第二変成触媒体42に供給される水素ガス中の一酸化炭素濃度が上昇するため、第二変成触媒体42上で酸化反応の進行が止まり、全く発熱しなくなってしまう。

【0117】また、実施の形態4と異なる点は、実施の形態5では空気を導入して酸化反応を促進させているため、実施の形態4のシフト反応よりも発熱量が多くなる。よって、第一変成触媒体41の活性が低下し、第二変成触媒体42に供給される水素ガス中の一酸化炭素濃度が高くなり、発熱しなくなったときとの差が大きいため、第一変成触媒体41の活性低下が検出しやすいということである。

【0118】実施の形態5では、第二変成触媒体温度検出部43で検出される温度に予め設定する温度として180℃を設定し、その温度が180℃を下回ってからは、制御部52により、変成水供給部8からの水量を1g／分増加させ、7g／分の供給量とした。すなわち、制御部52は、第二変成触媒体温度検出部43で検出された温度が予め設定されている温度である180℃を下回った場合に、第一変成触媒体41が劣化したと判定し、上記制御を行う。これにより、第二変成触媒体温度検出部43で検出される温度は再び180℃以上の温度に保たれる。また、第二変成触媒体温度検出部43で検出された温度が再度180℃を下回ったときは、変成水供給部8からの水量をさらに1g／分増加させればよい。

【0119】実施の形態5においても、実施の形態4と同様に第二変成触媒体42をモニタリングして、第一変成触媒体41の活性低下を検知し、第一変成触媒体41へ供給する水量を増加させることによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を長期間にわたって確実に低減することができる。かつ簡素な装置構成および制御方法で制御できる。

【0120】なお、第二変成触媒体温度検出部43は、第二変成触媒体42の温度を直接測定しても同様の効果が得られる。

【0121】また、空気ポンプ51により、第二変成触

媒体42に空気を供給して酸化反応を促進することにより、酸化反応が進行しているときとしているときの発熱差が大きくなるため、第一変成触媒体41の活性低下をより敏感に検出しやすいという効果がある。

【0122】なお、本実施の形態では変成水供給部8からの供給水量を増加したが、改質水供給部4からの供給水量を増加させても同様の効果が得られる。

【0123】また水量を増加させるだけではなく、原料供給部3からの原料供給量を減少させることによっても同様の効果が得られる。

【0124】また、第一変成触媒体31としてFe-Cr触媒、貴金属系の触媒などを用いても同様の効果が得られる。

【0125】また、酸化ガス供給部として空気ポンプ以外にも、酸素ボンベなどによって酸化性ガスを送り込むことによっても同様の効果が得られる。

【0126】なお、装置構成および触媒種等の運転パラメータによって第二変成触媒体温度検出部43に設定する設定温度は異なるが、各々の相応にその温度を設定することによって同様の効果が得られる。

【0127】なお、本実施の形態の第二変成触媒体温度検出部43は本発明の温度検出手段の例であり、本実施の形態の制御部52は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の制御部52は本発明の制御手段の例であり、本実施の形態の変成水供給部8からの水量を1g／分増加させ、7g／分の供給量とすることは、本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0128】(実施の形態6) 図11は本実施の形態における水素生成装置から燃料電池発電部へ水素を供給して発電させる燃料電池発電システムの模式図である。水素生成装置は図1のものと同様であるため、異なる点を中心に説明する。

【0129】本実施の形態では、浄化部12からの水素が配管61を通って、燃料電池発電部62に供給されて発電が起こる。ここでの燃料電池発電部62は詳細な説明は省略するが、積層枚数および大きさを適正化して、定格電圧が50Vで発電できるよう設計したものを用いた。

【0130】実施の形態6における装置動作に関する制御は制御部63で行った。変成触媒体7の活性が維持されているときには、浄化部12から出た水素ガス中の一酸化炭素濃度は100ppm以下であるので、通常、燃料電池発電部62の電圧は50Vで発電している。

【0131】しかし、変成触媒体7の活性が低下し、浄化触媒体13で一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減できなくなると、燃料電池発電部62の電極触媒が被毒されて電圧が低下してしまう。

【0132】よって実施の形態6では、燃料電池発電部62の電圧が定格電圧の90%となったときに、制御部63により、変成水供給部8からの水量を1g／分増加

させ、7g／分の供給量とした。すなわち、制御部63は、燃料電池発電部62の電圧を検出し、その検出した電圧が定格電圧の90%となったときに、変成触媒体7が劣化したと判定し、上記制御を行う。これにより、燃料電池発電部62は再び50Vの電圧で発電できるようになる。また、燃料電池発電部62の電圧が、再度定格電圧の90%を下回ったときは、変成水供給部8からの水量をさらに1g／分増加させればよい。

【0133】このように燃料電池発電部62の電圧をモニタリングすることによって、変成触媒体7の活性低下を検知し、変成触媒体7へ供給する水量を増加させることによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を長期間にわたって確実に低減することができるため、燃料電池発電部62による発電停止を防ぐことができる。かつ簡素な装置構成および制御方法で制御できる。

【0134】また、燃料電池発電部62の電圧を直接モニタリングしているため、確実に発電を継続することができる。

【0135】なお、本実施の形態では変成水供給部8からの供給水量を増加したが、改質水供給部4からの供給水量を増加させても同様の効果が得られる。

【0136】また水量を増加させるだけではなく、原料供給部3からの原料供給量を減少させることによっても同様の効果が得られる。

【0137】なお、本実施の形態の制御部63は本発明の電圧検出手段の例であり、本実施の形態の制御部63は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の制御部63は本発明の制御手段の例であり、本実施の形態の変成水供給部8からの水量を1g／分増加させ、7g／分の供給量とすることは、本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0138】(実施の形態7) 次に、実施の形態7の構成をその動作とともに説明する。

【0139】本実施の形態では、実施の形態1から6での制御と異なり、原料または水量を制御するのではなく、変成触媒の温度を制御することによって変成触媒上の反応性を向上させる。水量を増加しないため水素生成装置としての効率が維持でき、原料を減少させないため、一定量の水素を供給しつづけることが可能となる。

【0140】図12は変成触媒の活性の経時変化を表した図である。横軸に変成触媒の制御温度、縦軸に変成触媒後の水素ガス中の一酸化炭素濃度を示しており、使用初期から使用1000時間経過時に至るまでの一酸化炭素濃度を低減できる温度が高温域へシフトし、狭くなっていくことを表している。

【0141】このように変成触媒の低温域における活性は使用時間とともに低下するため、変成触媒を低温で制御したまま使用を続けていくと、時間の経過とともに一酸化炭素が低減できなくなる。

【0142】よって、本実施の形態では初期においては変成触媒の制御温度を低温で行うが、変成触媒の反応性が減少して温度が低下してきたときに、制御温度を初期に設定した温度よりも高く設定して、その温度で制御することによって変成触媒の反応性を向上させる。

【0143】図13は本実施の形態における水素生成装置の変成部の概略図である。装置構成は図1の変成部6aと全く同じであるため、詳細な説明は省略する。

【0144】なお、実施の形態7においての運転動作に関する制御は制御部71によって行った。

【0145】変成触媒体7の使用を始めたときは、供給ガス温度検出部10で検出される水素ガスの温度を冷却ファン9によって予め基準温度として設定した250℃に制御すると、変成温度検出部11で検出される温度は200℃程度になり、変成部6a出口の一酸化炭素濃度は1%以下に低減でき、下流に設けた浄化部によって水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減できる。

【0146】しかし、変成触媒体7の活性が低下すると反応熱が低下し、変成温度検出部11で検出される温度が低下し、約180℃以下になると変成部6a出口における一酸化炭素濃度が1%を超えてしまい(図2参照)、下流に設けた浄化部によって水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減できなくなってしまうことがある。

【0147】そこで本実施の形態では、変成温度検出部11で検出される温度に予め設定する温度として180℃を設定し、その温度が180℃を下回ったときに、制御部71によって基準温度を270℃へと高くするよう変更し、その変更された基準温度を保つために冷却ファン9によって制御する。すなわち、制御部71は、変成温度検出部11で検出された温度が予め設定された温度である180℃を下回ったときに、変成触媒体7が劣化したと判定し、上記制御を行う。変更後は、変成温度検出部11で検出される温度が、本実施の形態においては220℃程度となり、変成部6a出口における一酸化炭素濃度を1%以下にでき、下流に設けた浄化部によって水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減できる。

【0148】本実施の形態においては基準温度を20deg;e上昇させているため、その後変成温度検出部11で検出される温度が低下していったときには、変成温度検出部11で検出された温度が200℃を下回ったときに、供給ガス温度検出部10で検出される温度を290℃へと高くするように冷却ファン9での制御を制御部71によって変更すればよい。

【0149】また、実施の形態1から6における変成触媒体7または第一変成触媒体31および41の活性低下検出においても、冷却ファン9を制御することによって、供給ガス温度検出部10で検出される温度を引き上

げることにより、同様に下流に設けた浄化部によって水素生成装置出口での水素ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減できる。

【0150】なお、本実施の形態の変成温度検出部11は本発明の温度検出手段の例であり、本実施の形態の制御部71は本発明の判定手段の例であり、本実施の形態の制御部71は本発明の制御手段の例であり、本実施の形態の制御部71によって基準温度を270℃へと高くするよう変更し、その変更された基準温度を保つために冷却ファン9によって制御することは、本発明の所定の制御を行うことの例である。

【0151】上記のように、変成触媒体7または第一変成触媒体31および41の活性低下を検知し、変成触媒体7または第一変成触媒体31および41に供給する水素ガス温度を高くするように制御することによって、水素生成装置出口における水素ガス中の一酸化炭素濃度を長期間にわたって確実に低減することができる。かつ簡単な装置構成および制御方法で制御できる。

【0152】また、水量を増加させないため水素生成装置としての効率が維持でき、原料を減少させないため一定量の水素を供給し続けることが可能となる。

【0153】また、変成触媒体7または第一変成触媒体31および41としてFe-Cr触媒、貴金属系の触媒などを用いても同様の効果が得られる。

【0154】また、電気ヒーターなどの加熱手段を用いて、変成触媒体7または第一変成触媒体31および41に供給する水素ガス温度、またはそれらの触媒体の温度を高くするように制御することによっても同様の効果が得られる。加熱手段および冷却手段を併用しても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0155】なお、装置構成および触媒種等の運転パラメータによって、基準温度または変成温度検出部11に設定する設定温度は異なるが、各々の相応にその温度を設定することによって同様の効果が得られる。

【0156】さらに、上記各実施の形態において、水素生成装置から水素の供給を受けて発電する燃料電池の負荷が変動した場合などには、複数種類の上記諸条件の中から最適な諸条件を選択してその諸条件に基づいて制御部が制御を行う場合がある。このような場合には、各種類の諸条件毎に変成温度検出部などの温度検出部に設定温度を設定し、制御部が選択している諸条件に対応する設定温度を使用するようにすれば、上記各実施の形態と同等の効果を得ることが出来る。

【0157】さらに、本実施の形態の水素生成装置の変成部を複数段設けても構わない。

【0158】さらに、本実施の形態の水素生成装置の浄化部を複数段設けても構わない。

【0159】さらに、本実施の形態の水素生成装置は浄化部を備えているとして説明したが、変成部で十分一酸化炭素濃度が低減できる場合には、浄化部を設けなくて

も構わない。

【0160】以上のように本実施の形態によれば、変成触媒体の活性が低下すると変成触媒体の反応による発熱量が減少することを利用して、変成触媒体の温度が低下したときに変成触媒体の活性が低下したと判断し、変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させることによって、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができる。

【0161】また、本実施の形態によれば、変成触媒体の活性が低下すると下流に設けた浄化触媒体の反応による発熱量が増加することを利用して、浄化触媒体の温度が上昇したときに変成触媒体が活性低下したと判断し、変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させる、または浄化触媒体に供給する酸化ガス量を増加させることによって、変成触媒体の活性低下に迅速に対応でき、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができる。

【0162】また本実施の形態によれば、第二変成触媒体としてRuを主成分とする触媒を変成部の第一変成触媒体下流側に設置し、第一変成触媒体の活性が低下すると第二変成触媒体の反応による発熱量が増加することを利用して、第二変成触媒体の温度が上昇したときに第一変成触媒体が活性低下したと判断し、第一変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させることによって、より第一変成触媒体の活性低下に迅速に対応でき、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができる。

【0163】また本実施の形態によれば、第二変成触媒体としてPtを主成分とする触媒を変成部の第一変成触媒体下流側に設置し、第一変成触媒体の活性が低下すると第二変成触媒体の反応による発熱量が減少することを利用して、第二変成触媒体の温度が低下したときに第一変成触媒体が活性低下したと判断し、第一変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させることによって、より第一変成触媒体の活性低下に迅速に対応でき、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができる。

【0164】また本実施の形態によれば、第二変成触媒体としてPtを主成分とする触媒に酸化性ガスを供給することによって、より第一変成触媒体の活性低下を敏感に検出することができ、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができる。

【0165】また本実施の形態によれば、水素生成装置下流に燃料電池発電部を設置し、変成触媒体の活性が低下すると燃料電池発電部の電圧が低下することを利用し

て、燃料電池発電部の電圧が低下したときに変成触媒体が活性低下したと判断し、変成触媒体への水量を増加させる、または原料流量を減少させることによって、変成触媒体の活性低下に迅速に対応でき、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができ、燃料電池発電部による発電を確実に継続することができる。

【0166】また本実施の形態によれば、変成触媒体の活性が低下したと判断したときに、変成触媒体の制御温度を高くすることによって、効率を低下させることなく、変成触媒体の活性低下に迅速に対応でき、効率を低下させず、一定量の水素を供給し続け、簡素な装置構成および制御方法で水素生成器出口における水素ガス中の一酸化炭素を長期間にわたって確実に低減することができる。

#### 【0167】

**【発明の効果】**以上説明したところから明らかなように、本発明は、安価で簡素な装置構成で、水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体の劣化を判定することが出来る変成触媒体劣化判定装置を提供することが出来る。

【0168】また、本発明は、安価で簡素な装置構成で、水素生成装置の変成部に用いられている変成触媒体が劣化した場合であっても、変成触媒体を交換しなくてもCO濃度を所定濃度以下に抑えることが出来る水素生成装置を提供することが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における水素生成装置の構成図

【図2】本発明の実施の形態1における変成触媒体7通過後の一酸化炭素濃度と変成温度検出部11で検出した温度との関係を示した図

【図3】本発明の実施の形態2における水素生成装置の構成図

【図4】本発明の実施の形態2における変成触媒体7通過後の一酸化炭素濃度と浄化温度検出部15で検出した温度との関係を示した図

【図5】本発明の実施の形態3における水素生成装置の構成図

【図6】本発明の実施の形態3における第一変成触媒体31通過後の一酸化炭素濃度と第二変成触媒体温度検出部33で検出した温度との関係を示した図

【図7】本発明の実施の形態4における水素生成装置の構成図

【図8】本発明の実施の形態4における第一変成触媒体41通過後の一酸化炭素濃度と第二変成触媒体温度検出部43で検出した温度との関係を示した図

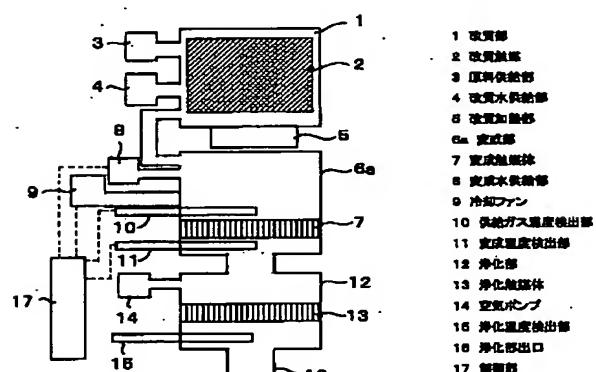
【図9】本発明の実施の形態5における水素生成装置の構成図

【図1.0】本発明の実施の形態5における第一変成触媒部41通過後の一酸化炭素濃度と第二変成触媒体温度検出部43で検出した温度との関係を示した図

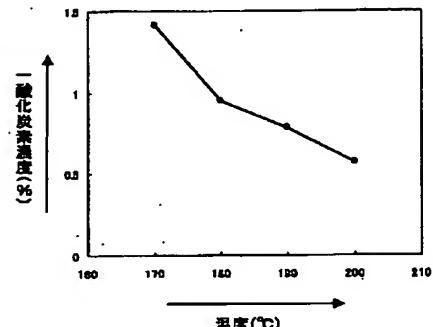
【図1.1】本発明の実施の形態6における水素生成装置の構成図

【図1.2】変成触媒の活性の経時変化を表した図  
【図1.3】本発明の実施の形態7における水素生成装置の構成図

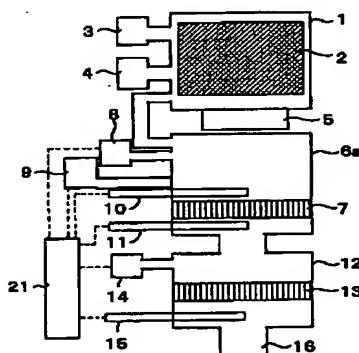
【図1】



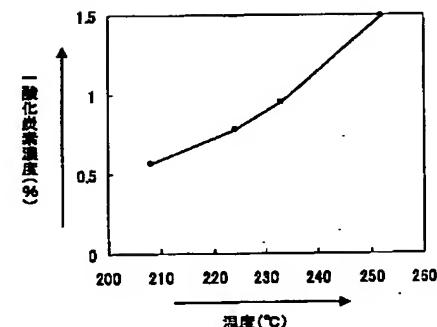
【図2】



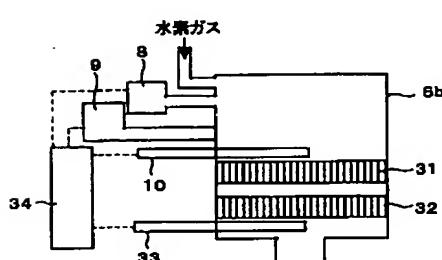
【図3】



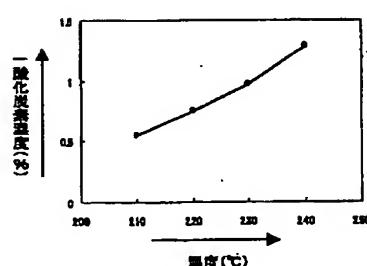
【図4】



【図5】

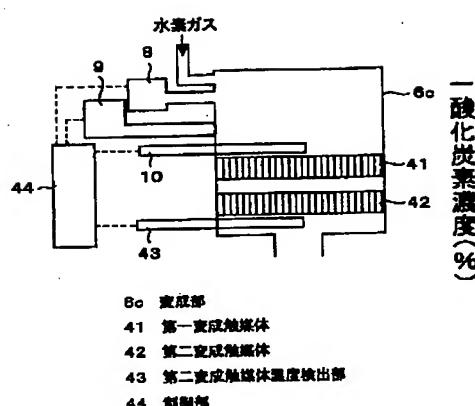


【図6】

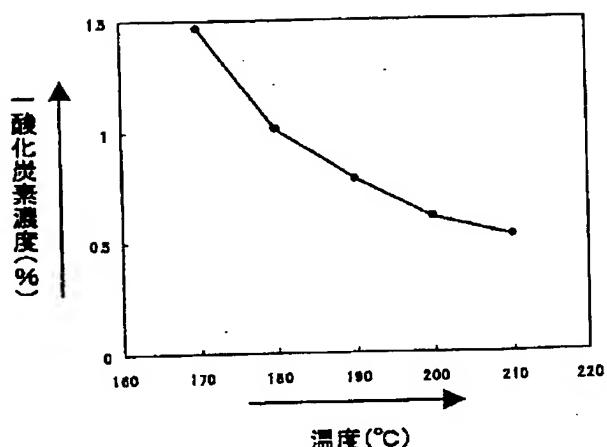


- 6b. 变成部
- 31. 第一変成触媒体
- 32. 第二変成触媒体
- 33. 第二変成触媒体温度検出部
- 34. 制御部

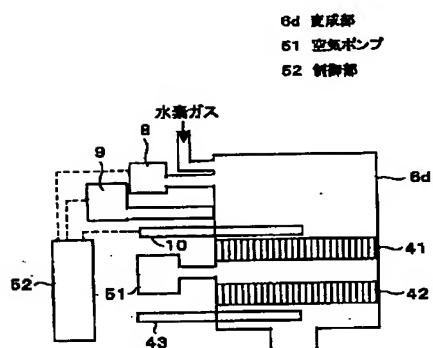
【図7】



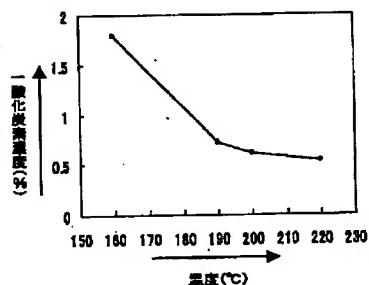
【図8】



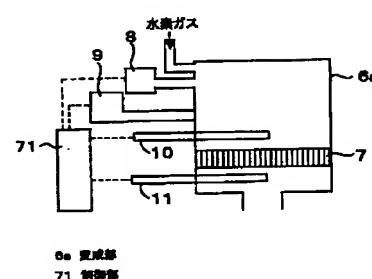
【図9】



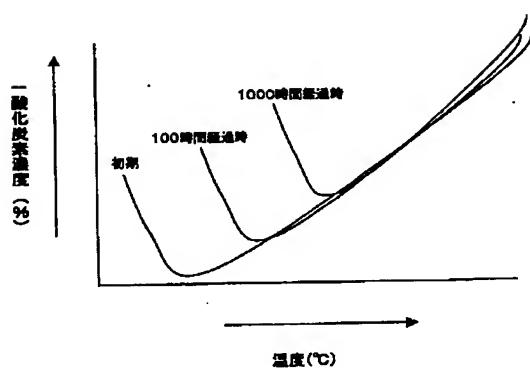
【図10】



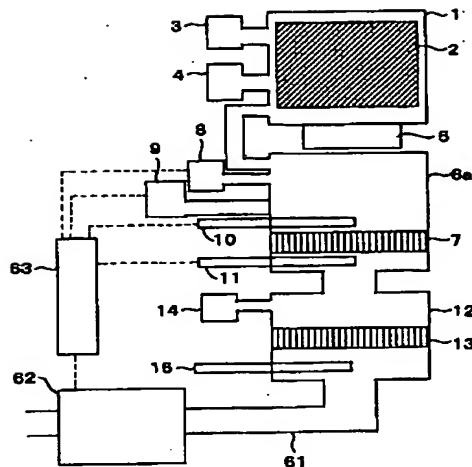
【図13】



【図12】



【図11】



61 配管  
62 燃料電池発電部  
63 電荷部

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 01 M	8/10	H 01 M	8/10
(72) 発明者 田口 清		F ターム(参考)	4G040 EA03 EA06 EB31 EB32 EB43
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器			4H060 AA02 BB12 BB17 CC01 CC06
産業株式会社内			CC15 DD01 EE03 FF02 GG02
(72) 発明者 脇田 英延			5H026 AA06 HH03 HH06 HH08
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器			5H027 AA06 BA01 BA16 BA17 BA20
産業株式会社内			KK41 KK46 KK54 MM08

THIS PAGE BLANK (USPTO)